

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :
Yuki MOTOYAMA et al. :
Serial No. NEW : **Attn: APPLICATION BRANCH**
Filed July 8, 2003 : Attorney Docket No. 2003-0922A

OPTICALLY ACTIVE COMPOUND AND
LIQUID CRYSTAL COMPOSITION
CONTAINING THE COMPOUND

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450


Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-198697, filed July 8, 2002, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Yuki MOTOYAMA et al.

By 
Matthew Jacob
Registration No. 25,154
Attorney for Applicants

MJ/krl
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
July 8, 2003

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE
FEES FOR THIS PAPER TO DEPOSIT
ACCOUNT NO. 23-0975

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 7月 8日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-198697

[ST.10/C]:

[JP2002-198697]

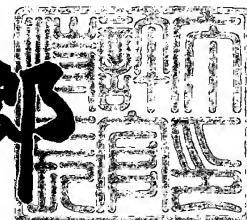
出 願 人
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2003年 5月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3032949

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-194

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 19/52

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社
社内 東京工場内

【氏名】 本山 裕規

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社
社内 東京工場内

【氏名】 青木 崇

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社
社内 東京工場内

【氏名】 城野 正博

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100117891

【弁理士】

【氏名又は名称】 永井 隆

【電話番号】 03-3283-5124

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

【ブルーフの要否】 要

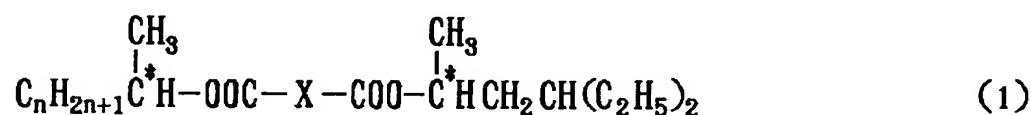
【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学活性化合物およびそれを含む液晶組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で表される光学活性化合物。

【化 1】



(式中、n は 4 ～ 8 の整数であり、X は -Ph-COO-Ph-Ph-、-Ph-Ph-COO-Ph-、-Ph-OOC-Ph-Ph-、-Ph-Ph-OOC-Ph-、-Ph-Ph-Ph-、-Cy-COO-Ph-Ph-、-Ph-Ph-OOC-Cy-、-Ph-OOC-Ph-COO-Ph-、-Ph-OOC-Cy-COO-Ph-、-Ph-OOC-Np-COO-Ph-、-Np-OOC-Ph- または -Ph-COO-Np- であり (ここで、-Ph- は 1,4-フェニレン基、-Cy- はトランス 1,4-シクロヘキシレン基、-Np- は 2,6-ナフチレン基を示す)、C* は不斉炭素原子を示す。)

【請求項 2】 該一般式 (1) において、n が 5 または 7 である請求項 1 記載の光学活性化合物。

【請求項 3】 該一般式 (1) において、X が -Ph-COO-Ph-Ph-、-Ph-Ph-COO-Ph-、-Ph-OOC-Ph-Ph- または -Ph-Ph-OOC-Ph- である請求項 1 記載の光学活性化合物。

【請求項 4】 ねじり力 (HTP) が 10 以上である請求項 1 記載の光学活性化合物。

【請求項 5】 誘起するらせんのピッチが温度上昇に伴い短くなることを特徴とする請求項 1 記載の光学活性化合物。

【請求項 6】 該一般式 (1) において、2 つの不斉炭素はいずれも R 体、もしくはいずれも S 体である請求項 1 記載の光学活性化合物。

【請求項 7】 該一般式 (1) で表されるネマチック液晶用カイラルドーパント。

【請求項 8】 該一般式 (1) で表される光学活性化合物を、少なくとも 1 種以上含有するネマチック液晶組成物。

【請求項 9】 電極を有する基板間に請求項 8 のネマチック液晶組成物を挟

持してなる液晶素子。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】

本発明はカイラルドーパントとして有用な新規な光学活性化合物及びそれを含む液晶組成物並びにその液晶組成物を用いた液晶表示素子に関する。さらに詳しくは、ねじり力（HTP）が10以上であり、誘起するらせんピッチが温度上昇に伴い短くなる特性を有するカイラルドーパントおよびその利用に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

液晶表示素子の表示モードとして種々のものが知られているが、その多くの表示モードにおいて液晶のらせんピッチの制御が必要である。液晶のらせんピッチの制御が必要なモードとして、以下のようなものがある。

現在実用化され多用されているモードは、ネマチック液晶を用いたツイステッドネマチックモード（TNモード）ならびにスーパーツイステッドネマチックモード（STNモード）である。

【0 0 0 3】

TNモードでは、上基板と下基板の間で液晶分子が90度ねじれるように配向しており、セル中でらせんの1/4ピッチが形成されている。

STNモードでは、上基板と下基板の間で液晶分子が220度前後ねじれるように配向しており、セル中でおよそらせんの3/5ピッチが形成されている。

TNモードは単純マトリックス駆動液晶表示素子及びアクティブマトリックス駆動液晶表示素子において使用され、STNモードは単純マトリックス駆動液晶表示素子において使用されている。

【0 0 0 4】

また、前記したTNモードおよびSTNモードとは別のモードとして、カイラルネマチック液晶の選択反射モード（SRモード）がある。図1および図2に示されているように、SRモードでは液晶はらせん軸が基板に垂直なプレーナー状態（図1）とらせん軸の方向がランダムなフォーカルコニック状態（図2）をと

り、これらの2状態は電圧パルスで切り替えることができる。プレーナー状態ではらせんピッチに対応した波長の光を反射するが、フォーカルコニック状態では光は素子を透過する。反射状態を明とし透過状態を暗とすることで表示が可能となる。

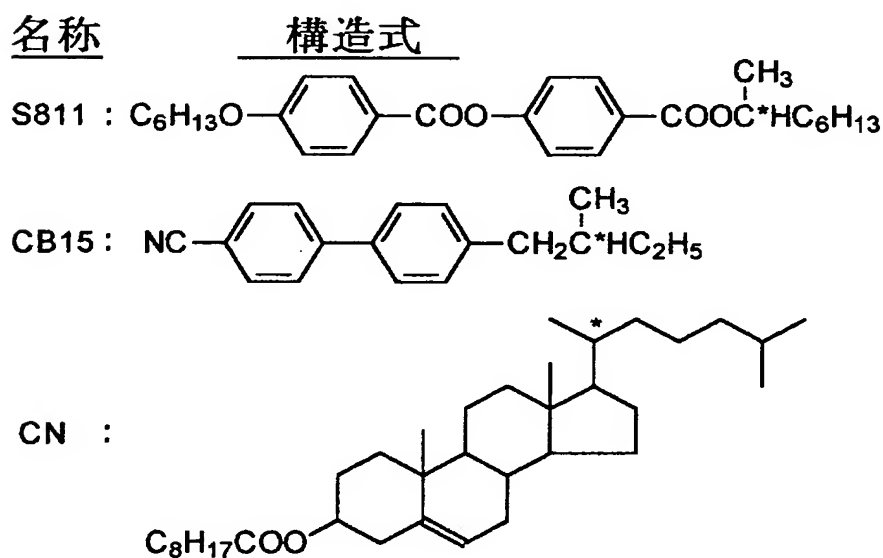
【0005】

本明細書において、“ネマチック液晶”は本発明のカイラルドーパントを含まないネマチック液晶を意味する。また、“液晶組成物”または“ネマチック液晶組成物”は、本発明のカイラルドーパントを含むネマチック液晶組成物を意味する。更に、“液晶”は、特に特定の化合物であると断らない限り、複数の液晶化合物よりなる組成物を意味する。“液晶”は“母液晶”とも称することもある。また、“カイラルドーパント”とはらせん構造を誘起する光学活性化合物またはその化合物の混合物を意味する。

前記した通り、らせん構造を誘起する光学活性化合物は通常カイラルドーパントと呼ばれている。これまで、数多くのカイラルドーパントが合成されているが、その代表的な化合物が下記構造の化合物である。

【0006】

【化2】



【0007】

カイラルドーパントに求められる最も重要な性能は、大きなねじり力を有する

ことである。なお、ねじり力 (H T P) は下式で定義される物理量である。

$$\text{H T P } (\mu \text{ m}^{-1}) = 1 / (\text{カイラルドーパントの添加量 (wt\%)} / 100 \times \text{誘起されるらせんピッチ } (\mu \text{ m}))$$

カイラルドーパントは、通常それ自体液晶性を示さず、しかも、分子量の大きなものが多く、母液晶に対し多量に添加した場合には、種々の性能を悪化させることが多い。性能悪化としては、等方相からネマチック相への相転移温度の低下、液晶の粘度増加、結晶化を引き起こしやすいなどがある。大きなねじり力を有するカイラルドーパントは、母液晶に対して少量の添加で所望のらせんピッチを得ることができるため、諸性能の悪化を抑えることができる。

【 0 0 0 8 】

また、S Rモードではこれらの問題に加え、らせんピッチの温度依存性という問題があった。すなわち、S Rモードではらせんピッチに対応する光を反射（選択反射）し明状態となるが、これまでに開発されたカイラルドーパントでは、温度上昇に伴いらせんピッチが長くなり、反射光の色が変化してしまうという問題があった。

選択反射波長の温度上昇に伴う変化を「波長シフト」と呼ぶ。温度上昇により選択反射波長が長くなる場合をプラスの波長シフト、逆に短くなる場合をマイナスの波長シフトと定義する。

【 0 0 0 9 】

選択反射波長の温度依存性をなくすため、プラスの波長シフトを示すカイラルドーパントとマイナスの波長シフトを示すカイラルドーパントを組み合わせることが検討された。しかし、マイナスの波長シフトを示すカイラルドーパントの数は極めて少なく、加えてねじり力 (H T P) が9以上の化合物は米国特許 6 2 1 7 7 9 2 号明細書、特開平 6 2 - 1 9 5 3 4 7 号公報、特開平 2 - 0 5 3 7 6 8 号公報に記載されている4種類しか報告されていない。また、これまで報告されている化合物はシフト量が小さすぎる上に、少量添加においても結晶化を引き起こす等の問題があり、満足できるものではなかった。

【 0 0 1 0 】

さらに、骨格構造が類似であり、かつ分子の両末端に光学活性基を有する化合

物に関しては、特開平02-227489 号公報および同5-17405 号に開示がある。これらに記載の化合物の分子構造上の特徴は、骨格部分に極性置換基が導入されていることである。

開示されている化合物は強誘電性液晶用のカイラルドーパントとして開発されたものである。強誘電性液晶用カイラルドーパントとネマチック液晶用カイラルドーパントとでは、要求される性能が大きく異なり、強誘電性液晶用カイラルドーパントはネマチック液晶用カイラルドーパントとしては使用できない。

【 0 0 1 1 】

すなわち、強誘電性液晶用カイラルドーパントの主な役割は、液晶組成物への非対称性の導入（強誘電性の発現）、並びに大きな自発分極の誘起である。従って、分子内に分極しやすい極性置換基（F－、H0－等）が導入されている。また、強誘電性液晶の場合、カイラルドーパントの添加により副次的にらせん構造が形成されるが、らせんのピッチはできるだけ長い方が望ましい。従って、カイラルドーパントの光学活性部の構造はらせんの誘起力ができるだけ小さくなるよう設計されている。

このような観点で分子設計された強誘電性液晶用カイラルドーパントをネマチック液晶用として使用した場合、以下の点が問題となる。

すなわち、極性置換基を有するカイラルドーパントは、ネマチック相の上限温度を大幅に低下させてしまう。更に、ネマチック液晶ではらせんの誘起力が最も重要視されるが、強誘電性液晶用カイラルドーパントはらせんの誘起力が小さく不十分である。

【 0 0 1 2 】

【発明が解決しようとする問題点】

本発明は、ねじり力（HTP）が10以上と大きい、さらに誘起するらせんのピッチが温度上昇に伴い短くなるという特徴を有するカイラルドーパントを提供することにある。

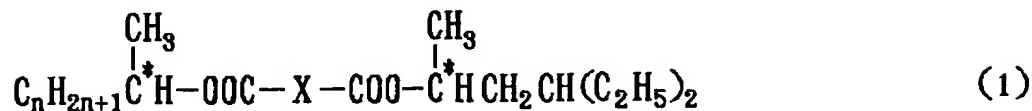
【 0 0 1 3 】

【問題を解決するための手段】

すなわち本発明によれば、下記一般式（1）で表されるカイラルドーパントと

して有用な光学活性化合物が提供される。

【化 3】



(式中、 n は 4 ～ 8 の整数であり、 X は $-\text{Ph}-\text{COO}-\text{Ph}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{COO}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{OOC}-\text{Ph}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{OOC}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Cy}-\text{COO}-\text{Ph}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{OOC}-\text{Cy}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{OOC}-\text{Ph}-\text{COO}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{OOC}-\text{Cy}-\text{COO}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{OOC}-\text{Np}-\text{COO}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Np}-\text{OOC}-\text{Ph}-$ または $-\text{Ph}-\text{COO}-\text{Np}-$ であり (ここで、 $-\text{Ph}-$ は 1,4-フェニレン基、 $-\text{Cy}-$ はトランス 1,4-シクロヘキシレン基、 $-\text{Np}-$ は 2,6-ナフチレン基を示す)、 C^* は不斉炭素原子を示す。)

【0 0 1 4】

前記一般式(1) で表される光学活性化合物は、カイラルドーパントとして優れた特性を有している。かくして本発明のこの光学活性化合物は、ネマチック液晶用の添加物として使用される。すなわち、この光学活性化合物は、その少なくとも 1 種を配合したネマチック液晶組成物の成分として利用される。

このネマチック液晶組成物は、電極を有する基板間に挟持して、液晶表示素子として使用される。

【0 0 1 5】

前記一般式(1) において、 n は 4 ～ 8 の整数を示すが、 n は 5 または 7 であることが好ましい。また、前記一般式(1) において、 X は $-\text{Ph}-\text{COO}-\text{Ph}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{COO}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{OOC}-\text{Ph}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{OOC}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Cy}-\text{COO}-\text{Ph}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{OOC}-\text{Cy}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{OOC}-\text{Ph}-\text{COO}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{OOC}-\text{Cy}-\text{COO}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{OOC}-\text{Np}-\text{COO}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Np}-\text{OOC}-\text{Ph}-$ または $-\text{Ph}-\text{COO}-\text{Np}-$ であるが (ここで、 $-\text{Ph}-$ は 1,4-フェニレン基、 $-\text{Cy}-$ はトランス 1,4-シクロヘキシレン基、 $-\text{Np}-$ は 2,6-ナフチレン基を示す)、 X が $-\text{Ph}-\text{COO}-\text{Ph}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{COO}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{OOC}-\text{Ph}-\text{Ph}-$ または $-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{OOC}-\text{Ph}-$ であることが好ましい。

さらに、前記一般式(1) の光学活性化合物は、ねじり力 (HTP) が 10 以上であるのが有利であり、14 以上であるのが一層有利である。また、誘起するらせんピッチが温度上昇に伴い短くなる性質を有するものが好ましい。

【 0 0 1 6 】

本発明の光学活性化合物は、前記一般式(1) で表されるように、左右に2つの光学活性炭素を有している。そのためこの光学活性化合物は、光学活性炭素に基づいて、R-R体、R-S体、S-R体およびS-S体の4種の光学異性体が存在する。

この光学異性体のうち、R-R体ならびにS-S体がカイラルドーパントとして優れた特性を有している。R-R体とS-S体の性質の違いは、誘起するらせんの掌性（右らせん、左らせん）が異なる点である。そこで、使用にあたっては、併用するカイラルドーパントの掌性を考慮し、いずれかを選択できる。

【 0 0 1 7 】

また、母液晶であるネマチック液晶に、本発明の光学活性化合物を単独で多量に添加した場合、その組み合わせによっては得られた組成物が常温で結晶化する場合がある。しかし、この場合は、他のカイラルドーパントを併用することによって結晶化を容易に回避できる。

本発明の光学活性化合物をカイラルドーパントとして使用する場合、光学活性化合物は、それを添加したネマチック液晶に基づいて、通常0.1～30重量%、好ましくは0.1～20重量%の範囲で添加される。この添加割合は、光学活性化合物のねじり力（HTP）の値、結晶性およびネマチック液晶の種類などにより、この好適範囲が決定される。

【 0 0 1 8 】

【発明の効果】

本発明によれば、ねじり力（HTP）が10以上であり、さらに誘起するらせんのピッチが温度上昇に伴い短くなるという特徴を有するカイラルドーパントが提供される。従って、TNモード、STNモードで使用する液晶においては、本発明のカイラルドーパントを少量添加するだけでらせんのピッチを調節することができるため、母液晶の性能劣化を抑制できる。また、SRモードの液晶においては、プラスの波長シフトを誘起するカイラルドーパントと本発明の光学活性化合物を組み合わせることで、らせんピッチの温度変化のない液晶を得ることができる。

【0019】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を掲げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はもちろんこれに限定されるものではない。

【0020】

実施例1 (一般式(1) : $n=5$, $X=-\text{Ph}-\text{COO}-\text{Ph}-\text{Ph}-$ (E1))

4-((R)-1-メチル-3-エチルペンチルオキシカルボニル) ビフェニル=4'-((R)-1-メチルヘキシルオキシカルボニル) ベンゾエートの製造。

(1) 4'-アセトキシビフェニル-4-カルボン酸の合成。

4'-ヒドロキシビフェニル-4-カルボン酸 50g(234mmol) 及び無水酢酸 238g(2.34mol) を反応容器に投入し、攪拌しながら濃硫酸 0.1gを加えた。発熱が収まるまで攪拌し、更に80℃で 4時間加熱攪拌した後、室温まで除冷した。

これを氷浴で冷却しながら水 500g を徐々に加え、室温で 3時間攪拌し、未反応の無水酢酸をクエンチした。

析出した白色固体を濾別し、水で洗浄して酢酸を除き、真空乾燥機で乾燥して目的化合物 59.8g (収率99%) を得た。

【0021】

(2) 4'-アセトキシビフェニル-4-カルボニルクロライドの合成。

4'-アセトキシビフェニル-4-カルボン酸 59.8g(233.4mmol) 及び精製した塩化チオニル 278g(2.33mol) を反応容器に投入し、 4時間加熱還流 (79℃) した。

次に、まず常圧で塩化チオニルを留去し、これにトルエン 150ml(ミリットル)を加え、減圧下でトルエンと塩化チオニルを留去して目的化合物 63g (収率98%) を得た。

【0022】

(3) (R)-1-メチル-3-エチルペンチル-4'-アセトキシビフェニル-4-カルボキシラートの合成。

4'-アセトキシビフェニル-4-カルボニルクロライド 18.6g(67.6mmol)、(R)-4-エチル-2-ヘキサノール 8.0g(61.4mmol) 及びトルエン 140mlを反応容器に投入し、これにピリジン 9.7g(122.9mmol)を滴下し、室温で3 時間攪拌した。

反応溶液に水 40ml を加え、室温で30分間攪拌した後、有機層を分液した。

有機層を 2N 塩酸、 1N 水酸化ナトリウム水溶液、次いで水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過後、溶媒を留去して目的化合物 22g (収率99%) を得た。

【 0 0 2 3 】

(4) (R)-1-メチル-3-エチルペンチル-4'-ヒドロキシビフェニル-4-カルボキシラートの合成。

(R)-1-メチル-3-エチルペンチル-4'-アセトキシビフェニル-4-カルボキシレート 22g(59.7mmol)及びトルエン 390mlを反応容器に投入し、これにメチルアミン 40%のメタノール溶液を滴下し、室温で3時間攪拌した。

反応溶液を 2N 塩酸及び水で洗浄分液し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過後、溶媒を留去して目的化合物 19g(収率97%) を得た。

【 0 0 2 4 】

(5) 4-((R)-1-メチル-3-エチルペンチルオキシカルボニル) ビフェニル=4'-((R)-1-メチルヘキシルオキシカルボニル) ベンゾエートの合成。

(R)-1-メチル-3-エチルペンチル-4'-ヒドロキシビフェニル-4-カルボキシレート 2.0g(6.12mmol)、テレフタル酸ジクロライド 1.8g(8.86mmol) および脱水ジクロロメタン 150mlを反応容器に加え、これにピリジン 3g(37mmol) を滴下し、室温で6時間攪拌した。これにさらに(R)-2-ヘプタノール 1.3g(11.5mmol) を加え、室温で18時間攪拌した。この反応溶液に水 50ml を加えて室温で2時間攪拌した後、有機層を分液した。有機層を 2N 塩酸、 1N 水酸化ナトリウム、次いで水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥してろ過した後、溶媒を留去した。

得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、目的化合物 1.6g(2.75mmol、収率31%) を得た。

【 0 0 2 5 】

実施例 2 (一般式(1) : $n=5$, $X=-Ph-Ph-OO-C-Ph-$ (E2))

4-((R)-1-メチルヘキシルオキシカルボニル) ビフェニル=4'-((R)-1-メチル-3-エチルペンチルオキシカルボニル) ベンゾエートの製造。

【 0 0 2 6 】

(1) (R)-1-メチルヘキシル-4'-ヒドロキシビフェニル-4-カルボキシラートの合成。

実施例 1 の (3) において、(R)-4-エチル-2-ヘキサノールを (R)-2-ヘプタノールに替えた以外は、実施例 1 の (1) ~ (4) の操作を全く同様に繰り返し、上記の目的化合物を得た。

【 0 0 2 7 】

(2) 4-((R)-1-メチルヘキシルオキシカルボニル) ビフェニル=4'-((R)-1-メチル-3-エチルペンチルオキシカルボニル) ベンゾエートの合成。

(R)-1-メチルヘキシル-4'-ヒドロキシビフェニル-4-カルボキシレート 1.9g (6.12mmol)、テレフタル酸ジクロライド 1.8g (8.86mmol) および脱水ジクロロメタン 150ml を反応容器に加え、これにピリジン 3g (37mmol) を滴下し、室温で 6 時間攪拌した。これにさらに (R)-4-エチル-2-ヘキサノール 1.5g (11.5mmol) を加え、室温で 18 時間攪拌した。この反応溶液に水 50ml を加えて室温で 2 時間攪拌した後、有機層を分液した。有機層を 2N 塩酸、1N 水酸化ナトリウム、次いで水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥してろ過した後、溶媒を留去した。

得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、目的化合物 1.4g (2.48mmol、収率 28%) を得た。

【 0 0 2 8 】

実施例 3 (一般式 (1) : $n=5$, $X=-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{COO}-\text{Ph}-$ (E3))

4-((R)-1-メチル-3-エチルペンチルオキシカルボニル) フェニル=4'-((R)-1-メチルヘキシルオキシカルボニル) ビフェニル-4-カルボキシレートの製造。

(1) 4-アセトキシ安息香酸クロライドの合成。

4-アセトキシ安息香酸 100g (0.555mol) を塩化チオニル 400g (3.36mol) に加え、4 時間加熱還流した。次に、過剰の塩化チオニルを留去した後、減圧蒸留 (4mm Hg, 116 °C) により精製し目的化合物 99g (0.498mol、収率 90%) を得た。

【 0 0 2 9 】

(2) (R)-4-アセトキシ-1-(1-メチル-3-エチルペンチルオキシカルボニル) ベンゼンの合成。

4-アセトキシ安息香酸クロライド 49g (0.246mol)、(R)-4-エチル-2-ヘキサノ

ール 29g(0.222mol)および脱水トルエン 750mlを反応容器に投入し、これにピリジン 35g(0.442mol)を滴下し、室温で15時間攪拌した。この反応溶液に水 300mlを加えて室温で 1時間攪拌した後、有機層を分液した。有機層を 2N 塩酸、 1N 水酸化ナトリウム、次いで水で洗浄した。

この有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥してろ過した後、溶媒を留去し、目的化合物 63g(0.215mol、収率97%)を得た。

【 0 0 3 0 】

(3) (R)-4-ヒドロキシ-1-(1-メチル-3-エチルペンチルオキシカルボニル) ベンゼンの合成。

(R)-4-アセトキシ-1-(1-メチル-3-エチルペンチルオキシカルボニル) ベンゼン 63g(0.215mol)を、脱水トルエン 900mlに溶解させて、これにメチルアミン 40%のメタノール溶液 25gを滴下し、室温で 5時間攪拌した。反応液を 2N 塩酸および水で洗浄した。この有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥してろ過した後、溶媒を留去し、目的化合物 49g(0.195mol、収率91%)を得た。

【 0 0 3 1 】

(4) 4-((R)-1-メチル-3-エチルペンチルオキシカルボニル) フェニル=4'-((R)-1-メチルヘキシルオキシカルボニル) ビフェニル-4-カルボキシレートの合成。

(R)-4-ヒドロキシ-1-(1-メチル-3-エチルペンチルオキシカルボニル) ベンゼン 3.1g(12.3mmol)、4,4'-ビフェニルジカルボニルクロリド 3.1g(11.1mmol)および脱水ジクロロメタン 100mlを反応容器に加え、これにピリジン 4g(48mmol)を滴下し、室温で 6時間攪拌した。これにさらに(R)-2-ヘプタノール 1.3g(11.5mmol)を加え、室温で18時間攪拌した。この反応溶液に水 50mlを加えて室温で 2時間攪拌した後、有機層を分液した。有機層を 2N 塩酸、 1N 水酸化ナトリウム、次いで水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥してろ過した後、溶媒を留去した。

得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、目的化合物 1.9g(3.34mmol、収率30%)を得た。

【 0 0 3 2 】

実施例 4 (一般式(1) : $n=5$, $X=-\text{Ph}-\text{OOC}-\text{Ph}-\text{Ph}-$ (E4))

4-((R)-1-メチルヘキシルオキシカルボニル) フェニル=4'-((R)-1-メチル-3-エチルペンチルオキシカルボニル) ビフェニル-4-カルボキシレートの製造。

(1) (R)-4-ヒドロキシ-1-(1-メチルヘキシルオキシカルボニル) ベンゼンの合成。

実施例 3 の(2) において、(R)-4-エチル-2-ヘキサノールを(R)-2-ヘプタノールに替えた以外は、実施例 3 の(1) ~ (3) の操作を全く同様に繰り返し、目的化合物を得た。

【 0 0 3 3 】

(2) 4-((R)-1-メチルヘキシルオキシカルボニル) フェニル=4'-((R)-1-メチル-3-エチルペンチルオキシカルボニル) ビフェニル-4-カルボキシレートの合成。

(R)-4-ヒドロキシ-1-(1-メチルヘキシルオキシカルボニル) ベンゼン 2.9g(12.3mmol)、4,4'-ビフェニルジカルボニルクロリド 3.1g(11.1mmol) および脱水ジクロロメタン 100mlを反応容器に加え、これにピリジン 4g(48mmol) を滴下し、室温で 6時間攪拌した。これにさらに(R)-4-エチル-2-ヘキサノール 1.5g(11.5mmol) を加え、室温で18時間攪拌した。この反応溶液に水 50ml を加えて室温で 2時間攪拌した後、有機層を分液した。有機層を 2N 塩酸、1N 水酸化ナトリウム、次いで水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥してろ過した後、溶媒を除去した。

得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、目的化合物 2.1g(3.66mmol、収率33%) を得た。

【 0 0 3 4 】

上記実施例 1 ~ 4 で得た光学活性化合物 (E1~E4) の熱物性を DSC測定により行った(昇温)。その結果は下記であった。

E1 : Cry(<-20) Iso E2 : Cry(<-20) Iso

E3 : Cry(59) Iso E4 : Cry(54) Iso

(ここで、() 内の数値は相転移温度(℃)を示し、Iso は等方相、Cry は結晶相をそれぞれ示す。)

また、光学活性化合物 (E1~E4) について、構造式の共通部分 (上) と化合物の特徴部分 (A 部) とを化 4 に、 $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を表 1 に示した。

【0035】

【化 4】

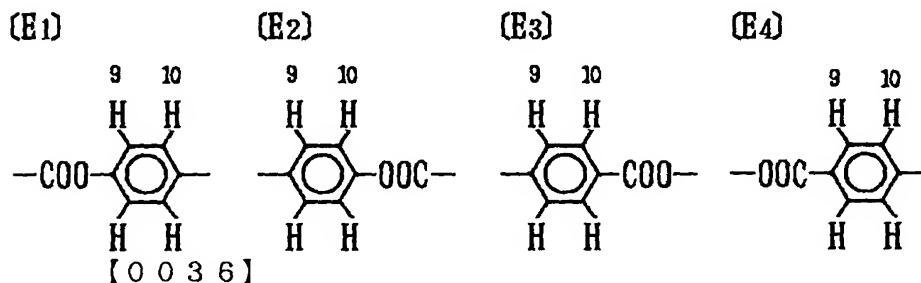
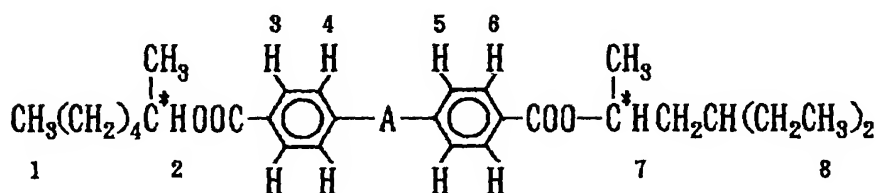


表 1

 $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm)

	共通部分								A 部分	
番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(E1):	0.88	5.18-5.28	8.18	8.28	7.68	8.11	5.18-5.28	0.88	7.34	7.68
(E2):	0.88	5.16-5.21	8.12	7.68	8.29	8.18	5.16-5.21	0.88	7.68	7.34
(E3):	0.88	5.20-5.25	8.15	7.72	7.32	8.15	5.20-5.25	0.88	7.77	8.30
(E4):	0.87	5.15-5.20	8.15	7.32	7.73	8.15	5.15-5.20	0.87	8.30	7.77

【0037】

実施例 5

上記で製造した光学活性化合物 (E1~E4) について、HTP ならびに波長シフトの測定をした。

メルク社製ネマチック液晶 (ZLI-1565) に、実施例 1 で得た光学活性化合物を組成物当り 10wt% 添加し、キラルネマチック (N*) 液晶組成物を調製した。

調製した液晶組成物の N* 相の上限温度、特性反射挙動を調べ、最後に特性反射

挙動よりねじり力 (HTP) を求めた。

N*相の上限温度の決定は偏光顕微鏡観察により行った。

【 0 0 3 8 】

また、特性反射挙動は以下の手順で行った。

ITO 電極付の液晶セル (セル厚 $10\mu\text{m}$) に、上記で調製した液晶組成物を等方相の状態に充填した。このセルを 60°C とし、 $\pm 60\text{V}$ の矩形波電圧を 1 分程度印加した後、室温まで急冷しプレーナー配向を得た。

この液晶セルの 25°C 、 60°C における特性反射挙動を自記分光光度計を用いて調べた。 25°C 、 60°C における HTP はそれぞれ下式より求めた。

$$\text{HTP} (\mu\text{m}^{-1}) = n / (\lambda_{25} \times C / 100)$$

$$\text{HTP} (\mu\text{m}^{-1}) = n / (\lambda_{60} \times C / 100)$$

ここで、 n はカイラルネマチック液晶の屈折率、 λ_{25} は 25°C 、 λ_{60} は 60°C における特性反射波長 (μm)、 C は光学活性化合物の濃度 (wt%) を表す。尚、屈折率 n は母液晶 ZLI-1565 の値 1.6 を採用した。

【 0 0 3 9 】

波長シフトは下式より求めた。

$$\text{波長シフト (nm)} = \lambda_{60}^* - \lambda_{25}^*$$

ここで、 λ_{60}^* は 60°C における特性反射波長 (nm)、 λ_{25}^* は 25°C における特性反射波長 (nm) を表す。

結果を表 2 に示した。実施例 1 の光学活性化合物 (E1) は 10 以上の大きな HTP を有しており、更に温度の上昇とともにらせんが短くなる性質を有していた。

上記と同様にして、実施例 2 ~ 4 で得た光学活性化合物 (E2 ~ E4) について N* 相の上限温度、HTP ならびに波長シフトを調べた。結果を表 2 に示した。

【 0 0 4 0 】

比較例 1 ~ 3

実施例 5 と全く同様に、従来技術の説明において示した公知化合物 CB15、S811 および CN について N* 相の上限温度、HTP ならびに波長シフトを測定した。

尚、HTP の値は、CB15 および S811 では、ネマチック液晶に対し 15wt

%添加した組成物で、CNでは30wt%添加した組成物で測定を行った。結果を表2に示した。

【0041】

表 2

化合物	Iso-N* (°C)	HTP (1/μm)	波長シフト (nm)
E 1	8 2	1 5. 2	- 1 0 8
E 2	8 2	1 5. 4	- 1 0 9
E 3	8 2	1 6. 0	- 8 4
E 4	8 1	1 5. 6	- 1 0 0
CB 1 5	7 4	7. 9	+ 1 9 3
S 8 1 1	7 3	1 0. 1	+ 7
CN	8 2	5. 2	+ 3 4

注) Iso-N*は等方相からカイラルネマチック相への相転移温度 (N*相の上限温度) を示す。

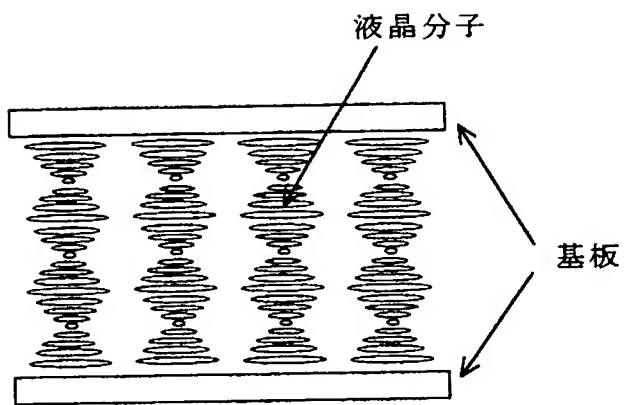
【図面の簡単な説明】

【図 1】 カイラルネマチック液晶のプレーナー状態

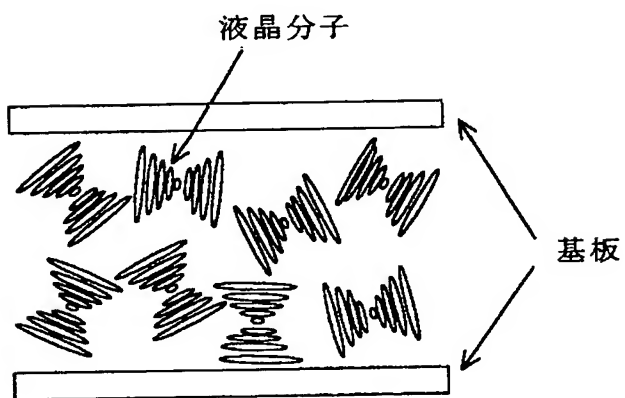
【図 2】 カイラルネマチック液晶のフォーカルコニック状態

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



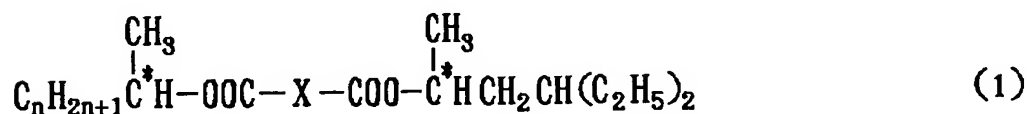
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 HTPが大きく、誘起するらせんのピッチが温度上昇に伴い短くなるという特徴を有するネマチック液晶用カイラルドーパントを提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される光学活性化合物並びに該化合物を含むネマチック液晶組成物。

【化1】



(式中、nは4～8の整数であり、Xは-Ph-COO-Ph-Ph-、-Ph-Ph-COO-Ph-、-Ph-OOC-Ph-Ph-、-Ph-Ph-OOC-Ph-、-Ph-Ph-Ph-、-Cy-COO-Ph-Ph-、-Ph-Ph-OOC-Cy-、-Ph-OOC-Ph-COO-Ph-、-Ph-OOC-Cy-COO-Ph-、-Ph-OOC-Np-COO-Ph-、-Np-OOC-Ph-または-Ph-COO-Np-であり(ここで、-Ph-は1,4-フェニレン基、-Cy-はトランス1,4-シクロヘキシレン基、-Np-は2,6-ナフチレン基を示す)、C*は不斉炭素原子を示す。)

【効果】 HTPが10以上であり、誘起するらせんのピッチが温度上昇に伴い短くなるという特徴を有するネマチック液晶用カイラルドーパントが得られた。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-198697	
受付番号	50200996789	
書類名	特許願	
担当官	第六担当上席	0095
作成日	平成14年 7月 9日	

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 7月 8日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社